

Utjecaj parametara pripreme na fizikalno-kemijske i katalitičke značajke monolitnog Al/Al₂O₃-MnCu katalizatora

Perković, Marijana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:046419>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-27**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marijana Perković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marijana Perković

**UTJECAJ PARAMETARA PRIPREME NA FIZIKALNO-KEMIJSKE I
KATALITIČKE ZNAČAJKE MONOLITNOG $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MnCu}$
KATALIZATORA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr.sc. Vesna Tomašić

Doc. dr.sc. Igor Dejanović

Doc. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2017.

Zahvala

Zahvaljujem se profesorici dr. sc. Vesni Tomašić na predloženoj temi, mentorstvu, stručnom vodstvu i brizi tijekom pisanja ovog završnog rada.

Veliko hvala asistentici Marini Duplančić, dipl. kem. inž. na iznimnom trudu, dobroj volji i susretljivosti koju je uložila tijekom eksperimentalnog dijela rada te pomoći oko svih nedoumica koje sam imala kod izrade završnog rada.

Također se želim zahvaliti cijelom Zavodu za reakcijsko inženjerstvo i katalizu, kolegama i profesorima koje sam upoznala tijekom obavljanja eksperimentalnog dijela, koji su mi svojim smijehom i prisutnošću uljepšali dane u laboratoriju.

Od srca se želim zahvaliti svojoj obitelji na neizmjerne podršci, strpljenju i ljubavi koju su mi pružali u svakom trenutku mog života te svima koji su bili uz mene tijekom školovanja.

Marijana Perković

UTJECAJ PARAMETARA PRIPREME NA FIZIKALNO-KEMIJSKE I KATALITIČKE ZNAČAJKE MONOLITNOG Al/Al₂O₃ - MnCu KATALIZATORA

Sažetak

Hlapljivi organski spojevi (*engl. Volatile organic compound, VOC*) pripadaju najčešćim onečišćivalima zraka, a u atmosferu dolaze iz kemijske, petrokemijske i sličnih industrija. U najpoznatije predstavnike hlapljivih organskih spojeva ubrajaju se: benzen, ksilen, toluen i njima srodni spojevi. S ekološke točke gledišta, potrebno je ograničiti i smanjiti emisiju VOC-a u okoliš, jer njihova prekomjerna prisutnost u atmosferi utječe na klimatske promjene, suzbija rast odnosno uzrokuje propadanje biljnog svijeta te štetno utječe na zdravlje ljudi i životinja [1].

Cilj ovoga rada bio je pripremiti odgovarajuće monolitne katalizatore i ispitati njihove katalitičke značajke pri katalitičkoj oksidaciji toluena. Za tu svrhu korištena su tri prethodno anodizirana aluminijska monolitna supstrata. Prva dva supstrata impregnirana su vodenim otopinama manganovog (II) nitrata, bakrovog (II) nitrata i limunske kiseline u odgovarajućim molarnim omjerima mangana i bakra (Mn : Cu = 1 : 5 i Mn : Cu = 5 : 1), dok je treći monolitni katalizator pripremljen impregnacijom s vodenom otopinom koja se sastojala od otopine bakrova (II) nitrata i destilirane vode. Na taj način nanosena je katalitički aktivna komponenta na inertni metalni monolitni nosač, a u kasnijim fazama istraživanja ispitane su katalitičke značajke tako pripremljenih monolitnih katalizatora. Da bi se ispitaio utjecaj pripreme na fizikalno-kemijske i katalitičke značajke monolitnog katalizatora provedeni su i dodatni eksperimenti koji su se odnosili na monolitni katalizator s omjerom Mn : Cu = 1 : 1. Kao predstavnik aromatskih hlapljivih organskih spojeva izabran je toluen, zbog njegove česte primjene u industriji kao polazne sirovine pri proizvodnji drugih spojeva te u obliku otapala. Katalitička oksidacija toluena provedena je uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm), pri različitim temperaturama (100-350 °C) te pri različitim ukupnim protocima reakcijske smjese (23-138 ml min⁻¹).

Rezultati kinetičkih istraživanja pokazali su da katalizator s omjerom Mn : Cu = 5 : 1 pokazuje najbolju katalitičku aktivnost pri katalitičkoj oksidaciji toluena, jer je već pri temperaturi od 200°C ostvarena 100 %-tna konverzija toluena.

Ključne riječi: VOC, anodizirani aluminijski monolitni nosač, Mn-Cu katalizator, CuO_x - katalizator, toluen, katalitička oksidacija

INFLUENCE OF PREPARATION PARAMETERS ON PHYSICO CHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES MONOLITHIC Al/Al₂O₃ – MnCu CATALYST

Abstract

Volatile organic compounds are the most common air pollutants, coming from the chemical, petrochemical and similar industrial sources. Some of the well known volatile organic compounds representatives include: benzene, xylene, toluene and related compounds. From an environmental point of view, it is necessary to limit and reduce emissions of VOCs into the environment, because their excessive concentration in the atmosphere affects climate change, suppress growth and cause deterioration of plants and adversely affects the health of people and animals [1].

The aim of this study was to prepare monolithic catalysts and examine their catalytic properties during the catalytic oxidation of toluene. For this purpose, the three pre-anodized aluminum monolithic substrate was used. The first two substrates were impregnated with the aqueous solutions of manganese (II) nitrate and copper (II) nitrate in the presence of citric acid in respective molar ratios (Mn : Cu = 1: 5, Mn : Cu = 5: 1) and the third monolithic catalyst was prepared by impregnation with an aqueous solution of copper (II) nitrate and distilled water. In this way, the catalytically active component was loaded on an inert metal monolithic carrier and in the later stages of the study the catalytic performances of the so prepared monolithic catalysts were tested. In order to investigate the influence of the preparation method on the physico-chemical and catalytic properties of the monolithic catalysts additional experiments were performed including the catalyst with the ratio Mn : Cu = 1: 1. Toluene was used as a representative of the aromatic volatile organic compounds due to its frequent application in the industry as starting materials for the production of other products and as a solvents. The catalytic oxidation of toluene was carried out using various monolithic catalysts whose physico-chemical properties were the result of the appropriate methods of preparation. Catalytic oxidation of toluene was performed at the constant initial concentrations of toluene (210.43 ppm), at different temperatures (100-350 °C) and at various total flow rates of the reaction mixture (23-138 ml min⁻¹).

Results of the kinetic studies have shown that the catalyst with a ratio Mn : Cu = 5: 1 showed the best catalytic activity for the catalytic oxidation of toluene, which already at a temperature of 200 °C achieved a 100% conversion of toluene.

Keywords: VOCs, anodized aluminum monolithic carrier, Mn-Cu catalyst, CuO_x catalyst, toluene, catalytic oxidation

Sadržaj:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Hlapljivi organski spojevi	3
2.1.1. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na okoliš i zdravlje ljudi.....	3
2.1.2. Izvori i emisije hlapljivih organskih spojeva u okoliš	5
2.1.3. Tehnologije za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš	6
2.2. Katalitička oksidacija	7
2.2.1. Plemeniti metali	9
2.2.2. Metalni monoliti	9
2.3. Toluen.....	10
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Korištene kemikalije i materijali	12
3.2. Priprema katalizatora	13
3.2.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora	13
3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature	15
3.4. Analiza produkata reakcije	18
4. REZULTATI.....	19
5. RASPRAVA.....	25
5.1. Uvodna razmatranja i motivacija	25
5.2. Priprema monolitnih katalizatora	27
5.3. Testiranje aktivnosti monolitnih katalizatora.....	27
6. ZAKLJUČAK.....	34
7. SIMBOLI I KRATICE	35
8. LITERATURA.....	36
9. ŽIVOTOPIS.....	39

1. UVOD

Tijekom proteklog desetljeća ogromne znanstvene, političke, društvene i gospodarske promjene snažno su utjecale na kvalitetu zraka i propise o zaštiti okoliša, što je dovelo do novog pogleda na problematiku vezanu uz smanjenje emisije hlapljivih organskih spojeva i emisija ostalih onečišćujućih tvari u zrak (HAP) [2].

Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*, VOC) su spojevi koji pri standardnim uvjetima imaju visok tlak para kao rezultat niske točke vrelišta, zbog čega lako dolazi do njihovog isparavanja ili sublimacije. Općenito, pojam VOC uključuje razne kemijske spojeve koji u uvjetima prekomjernih koncentracija u okolišu mogu imati kratkoročne ili dugoročne neželjene utjecaje na ljudsko zdravlje, kao i na biljni i životinjski svijet [3]. Štetni su i priznati kao jedan od glavnih uzročnika onečišćenja zraka [4]. Hlapljivi organski spojevi lako reagiraju s dušikovim oksidima i drugim spojevima prisutnim u zraku, a u prisutnosti sunčeve svjetlosti dolazi do nastajanja ozona kao sekundarnog onečišćivala zraka koje predstavlja primarnu komponentu fotokemijskog smoga [1].

Iz prethodno navedenog proizlazi da emisije hlapljivih organskih spojeva trebaju biti ograničene i kontrolirane da bi se spriječilo onečišćenje zraka, koje može rezultirati promjenom klime, ograničenjem rasta i propadanjem biljaka te narušavanjem zdravlja ljudi i životinjskog svijeta [1]. Zbog toga diljem svijeta postoje odgovarajući pravilnici o smanjenju emisija onečišćujućih organskih para u unutarnjoj i vanjskoj atmosferi. Prema američkim standardima (US EPA) maksimalno dozvoljena koncentracija ugljikovodika tijekom izloženosti ljudi njihovom utjecaju u vremenu od 3 sata iznosi $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$ (0,24 ppm), a vrijeme izloženosti ne smije biti duže od godinu dana [1].

Posljednjih godina iznimno teška i trajna onečišćenja zraka pojavljuju se u zemljama u razvoju, s brzom industrijalizacijom i urbanizacijom, osobito u Kini. Strogi nadzor i smanjenje emisija VOC-a mogu biti učinkovite mjere koje je potrebno provoditi za ublažavanje onečišćenja okoliša [4]. Prema Göteborgskom protokolu, maksimalna razina emisije VOC-a do 2020. godine u zemljama članicama Europske unije (EU) trebala bi se smanjiti za gotovo polovicu u odnosu na baznu 2000. godinu [5].

Visoke koncentracije hlapljivih organskih spojeva mogu izazvati ozbiljne zdravstvene posljedice kao što su: glavobolja, mučnina, oštećenja jetre, bubrega, centralnog živčanog sustava, oštećenja dišnog sustava, alergijske reakcije na koži, itd. Za neke organske spojeve ustanovljeno je da mogu izazvati tumore kod životinja, a za neke se sumnja da mogu utjecati na nastanak tumora u ljudskom tijelu [3]. Visoke koncentracije toluena mogu uzrokovati akutne i kronične zdravstvene probleme centralnog živčanog sustava [6]. Stoga je od iznimnog značaja razvoj učinkovitih metoda i materijala za smanjenje emisija VOC-a u okoliš [5].

Do danas je razvijeno nekoliko učinkovitih tehnika ili tehnologija za smanjenje emisija VOC-a u okoliš, kao što su adsorpcija, apsorpcija, toplinsko spaljivanje i katalitičko spaljivanje [7].

Katalitičko spaljivanje jedna je od najraširenijih tehnika za uklanjanje VOC-a iz otpadnih plinova, jer se provodi na temperaturama znatno nižima od onih potrebnih za toplinsko spaljivanje [8-10]. Stoga se postupak katalitičke oksidacije opsežno izučava u laboratorijskim istraživanjima i primjenjuje se u različitim industrijama [7]. Potpuna katalitička oksidacija obećavajući je način pretvorbe VOC-a u manje štetne produkte (CO₂, voda), posebno u uvjetima njihovih niskih koncentracija [5].

Monolitni katalizatori intenzivno se primjenjuju zbog njihove velike mehaničke stabilnosti i neznatnog pada tlaka kroz takvu strukturu u uvjetima velikih protoka radnih fluida karakterističnih za industrijske otpadne tokove [11, 12].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Hlapljivi organski spojevi

2.1.1. Utjecaj hlapljivih organskih spojeva na okoliš i zdravlje ljudi

Postoje brojne definicije VOC-a, ovisno o kontekstu u kojem ih koriste različite organizacije [13]. Hlapljivi organski spojevi su brojni, raznoliki i sveprisutni u okolišu [14]. Hlapljivi organski spojevi imaju visoki tlak pare i nisku topljivosti u vodi i priznaju se kao glavni uzročnici onečišćenja zraka, bilo zbog njihove toksičnosti, bilo zbog činjenice da su preteča ozona i nastajanja fotokemijskog smoga [15,16].

Pojam *hlapljivi organski spojevi* odnosi se na organske spojeve čija je temperatura vrelišta niža od 250 °C pri tlaku od 101,3 kPa [7]. Njihov visoki tlak pare rezultat je niske točke vrelišta, što ukazuje da veliki broj molekula isparava ili sublimira iz tekućeg ili krutog oblika spoja i emitira se u okolni zrak [14]. Hlapljivi organski spojevi odnose se na ugljikovodike, uključujući alkohole, alkene i arome, lako isparavaju pri sobnoj temperaturi i tlaku, a atmosferu mogu onečistiti izravno ili neizravno kao sekundarna onečišćivala zraka [17]. U tablici 2.1. prikazani su najčešći hlapljivi organski spojevi.

Tablica 2.1. Uobičajeni hlapljivi organski spojevi [1].

Serijski brojevi	Hlapljivi organski spojevi
1	Acetaldehid
2	Aceton
3	Benzen
4	Ugljikov tetraklorid
5	Etil-acetat
6	Etilen-glikol
7	Formaldehid
8	Heptan
9	Heksan
10	Izopropanol
11	Metiletilketon
12	Metil-klorid
13	Monometil-eter
14	Naftalen
15	Stiren
16	Toluen
17	Ksilen

Benzen, toluen i ksilen pripadaju tzv. BTX- skupini spojeva (engl. *Benzene, Toluene and Xylene*) koji su često prisutni u okolišu (najčešće u atmosferi) [3]. Zajednička značajka VOC-a je kratko vrijeme zadržavanja u atmosferi (od nekoliko sati do nekoliko mjeseci) [7]. Benzen (C_6H_6), toluen ($C_6H_5CH_3$) i ksilen (C_8H_{10} ili $C_6H_4C_2H_5$) ubrajaju se u aromatske ugljikovodike, hlapljive organske spojeve koji su pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku bezbojne tekućine karakterističnog mirisa. Upotrebljavaju se kao organska otapala [18].

Neki VOC-i opasni su za ljudsko zdravlje i/ili štetni za okoliš. Antropogeni izvori VOC-a regulirani su zakonom, posebno oni koji se odnose na zatvorene prostore, u kojima su njihove koncentracije najveće. Štetni VOC-i obično nisu akutno toksični, ali imaju složene dugoročne učinke na zdravlje. Budući da su koncentracije emitiranih VOC-a obično niske i da se simptomi usporeno razvijaju, istraživanje VOC-a i njihovih učinaka je jako otežano [14]. Zbog karakterističnih fizičkih i kemijskih obilježja aromatski ugljikovodici imaju široku uporabu i rasprostranjeni su u okolišu, kućanstvima te na radnim mjestima. U prirodi se pojavljuju kao sastojci nafte i njezinih derivata, a njihovi glavni izvori u okolišu su ispušni plinovi automobila, duhanski dim te proizvodnja boja i otapala. Treba napomenuti da su koncentracije VOC-a veće u zatvorenom prostoru nego u prirodi. Uporaba aromatskih ugljikovodika posebno je izražena u industriji gume i gumenih proizvoda, umjetne kože, industriji boja i lakova. Također dolaze u obliku razrjeđivača, kao sastavni dio pasta za podove, primjenjuju se pri tamnjenju i pozlaćivanju keramike, pri proizvodnji ljepila, u nekim tiskarskim tehnikama, pri sintezi farmaceutskih proizvoda, industriji eksploziva, pesticida i sl. [18].

Na slici 2.1. dan je sažet prikaz mogućih utjecaja hlapljivih organskih spojeva na ljudsko zdravlje i okoliš koji nas okružuje.



Slika 2.1. Utjecaj VOC-a na čovjeka i na okoliš [19].

Niske do umjerene koncentracije toluena mogu izazvati umor, zbunjenost, slabost, pijani tip aktivnosti, gubitak pamćenja, mučninu, gubitak apetita, sluha i boje, gubitka vida i sl. simptome. Ovi simptomi obično prestaju kratko nakon prestanka izloženosti ljudi utjecaju toluena. Izloženost kože tekućem toluenu izaziva sušenje, crvenilo i nakon opetovanog djelovanja - dermatitis. Udisanje visokih razina toluena u kratkom vremenu može uzrokovati ošamućenost, mučninu, pospanost ili dovesti do nesvjestice, pa čak i do smrti (1 %). Glavno

djelovanje kod udisanja para toluena očituje se na središnji živčani sustav, a simptomi ovise o koncentraciji para. Osim toga, visoke koncentracije VOC-a kod trudnica mogu uzrokovati oštećenje fetusa. Kod toluena izostaje kancerogeno djelovanje. Štetnost toluena povećava benzen koji je uvijek prisutan u toluenu tehničke čistoće [18].

2.1.2. Izvori i emisije hlapljivih organskih spojeva u okoliš

Emisije VOC-a mogu biti iz prirodnih izvora, međutim većina emisija VOC-a uzrokovana je ljudskim aktivnostima, tj. proizlazi iz antropogenih izvora. U SAD-u oko 40% emisija hlapljivih organskih spojeva uzrokovano je prometnim aktivnostima, dok je ostalih 60% emisija podrijetlom iz nepokretnih izvora emisija [20]. Koncentracije mnogih VOC-a često su znatno veće u zatvorenim prostorima nego u prirodi. Izvori emisija VOC-a su različiti produkti, kao što su boje i lakovi, sredstva za čišćenja, pesticidi, građevni materijali, fotokopirni uređaji, printeri, trajni markeri te razna ljepila. Mnogi uporabni predmeti također sadrže organske spojeve koji mogu biti emitirani u atmosferu tijekom njihove primjene [3]. Primjerice, u Europi boje su odgovorne za 3% od ukupnih VOC emisija ljudskog podrijetla [19].

VOC potječu iz različitih izvora, kao što su transport i industrijski procesi (vanjski izvori), kućanski proizvodi (unutarnji izvori), uključuju i ostale kemijske spojeve koji su rezultat ljudske djelatnosti ili nastaju u prirodi [13]. U svim tim proizvodnim procesima prisutni su organski materijali kao što su derivati nafte, kemikalije, otapala, pigmenti, premazi, boje, adhezivi ili sredstva za otpuštanje. Obično ti materijali napuštaju mjesto proizvodnje u obliku plinovitog efluenta koji sadrži niske koncentracije hlapljivih organskih spojeva i kao takav odlazi u atmosferu [20].

Hlapljivi organski spojevi koji se emitiraju iz antropogenih izvora izravno i neizravno ugrožavaju atmosferu i ljudsko zdravlje zbog njihovog doprinosa nastajanju fotokemijskog smoga te zbog njihove potencijalne toksičnosti i karcinogenosti [7]. Antropogeni izvori VOC-a uključuju različite ljudske djelatnosti poput transporta i industrijskih procesa, uključujući kemijsku industriju, elektrane i farmaceutska postrojenja, benzinske postaje, rafinerije nafte i ostale djelatnosti (tiskanje, izrada obuće, prerada hrane, proizvodnja namještaja i tekstila [21]. Antropogeni izvori emitiraju oko 142 teragrama ugljika godišnje u obliku VOC-a [14]. Poznato je da su dimni plinovi iz različitih industrijskih procesa glavni antropogeni izvor emisija BTEX-a (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen) [22-24].

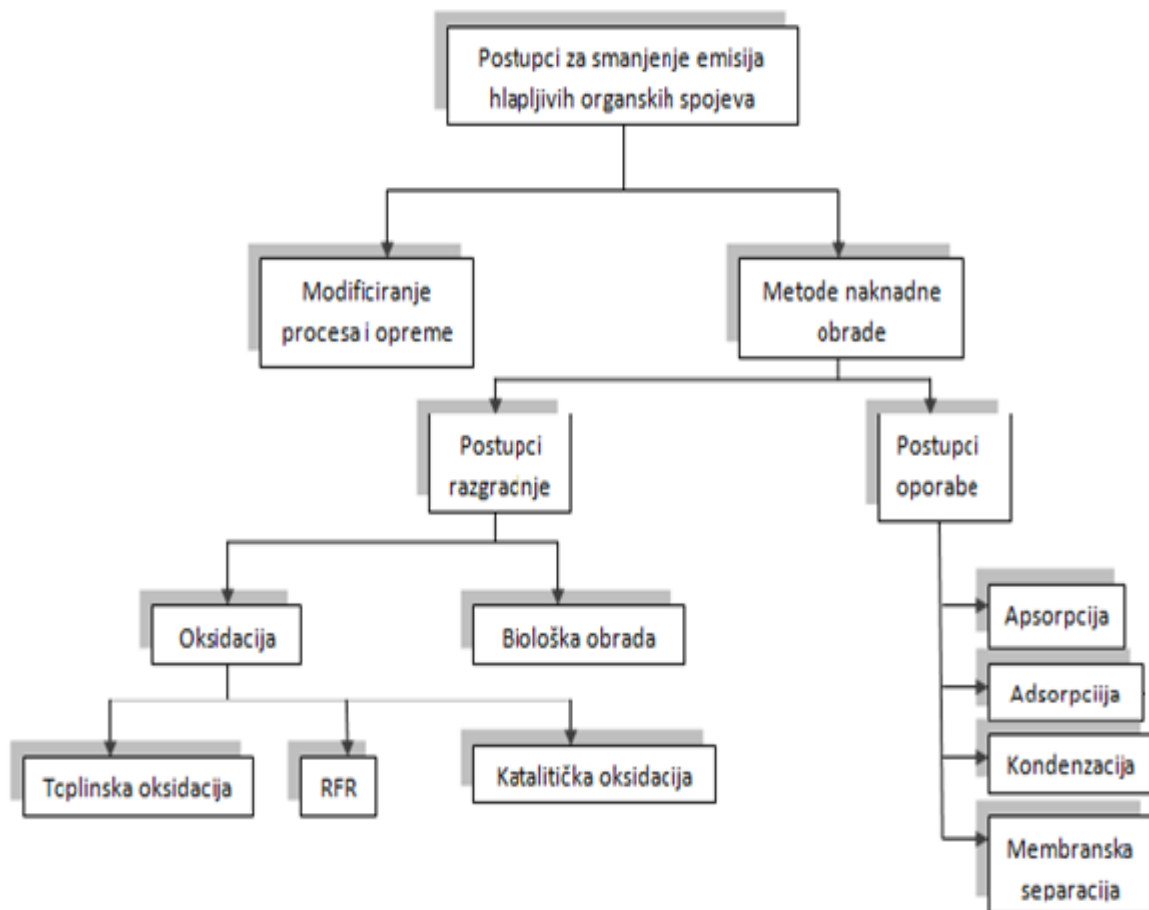
VOC-ovi su posebno problematična onečišćivala zraka u zatvorenim prostorima [25]. U glavne unutarnje izvore emisija VOC-a ubrajaju se: uredska pomagala, pisači, izolacijski materijali, otapala i proizvodi za čišćenje, prešano drvo i sl. Restorani, domaće kuhinje i peći na drva također su prepoznati kao izvori emisija VOC-a u zatvorenim prostorima [16]. Svi ti proizvodi mogu otpustiti organske spojeve tijekom primjene, a u određenom stupnju i tijekom njihovog skladištenja. Kada ti organski spojevi dospiju u atmosferu, predstavljaju ključni doprinos nastajanju troposferskog ozona [20].

2.1.3. Tehnologije za smanjenje emisija hlapljivih organskih spojeva u okoliš

Trenutno postoje brojne tehnologije za smanjenje emisija VOC-a u okoliš. Postojeće tehnologije uglavnom se mogu podijeliti u sljedeće dvije skupine:

- a) primarne tehnologije - koje uključuju modifikaciju procesa i procesne opreme,
- b) sekundarne tehnologije - koje uključuju naknadnu obradu nastalih procesnih i otpadnih tokova.

U prvoj skupini smanjenje emisija VOC-a postiže se izmjenama na procesnoj opremi, promjenom sirovina i/ili procesa, dok druga skupina podrazumijeva naknadnu obradu procesnih otpadnih tokova prije njihovog ispuštanja u okoliš. Iako su primarne tehnike učinkovitije i djelotvornije, njihova primjenjivost je ograničena, jer ponekad nije moguće raditi izmjene procesa ili modifikacije procesne opreme [1].



Slika 2.2. Postupci koji se primjenjuju za smanjenje emisija VOC-a u okoliš [1]

Najvažnije tehnike naknadne obrade otpadnih tokova s ciljem uklanjanja VOC-a iz otpadnih tokova su toplinsko i katalitičko spaljivanje/oksidacija, adsorpcija, biološka obrada i kondenzacija. Katalitička oksidacija posebno je prihvatljiva tehnologija za smanjenje emisija VOC-a i postizanje standarda definiranih zakonskim propisima [26].

Toplinska oksidacija ili toplinsko spaljivanje je proces oksidacije gorivih materijala što se postiže podizanjem njihove temperature iznad točke samozapaljenja u prisutnosti kisika i održavanjem na visokoj temperaturi dovoljno dugo da se postigne potpuno sagorijevanje do konačnih produkata oksidacije (CO_2 i voda). Postoje tri vrste toplinskih oksidacijskih sustava: spaljivanje u izravnom plamenu te rekuperativno i regenerativno spaljivanje/oksidacija [2]. Današnja postrojenja za toplinsku oksidaciju dizajnirana su za postizanje 95% do 99% razgradnje gotovo svih VOC-a. Koncentracije VOC-a koje se mogu obraditi navedenim procesom kreću se u rasponu od 100 do 2000 ppm [1]. Vrijeme, temperatura, turbulencija i koncentracija kisika utječu na brzinu i učinkovitost procesa sagorijevanja [2]. Temperatura sagorijevanja VOC-a u postrojenjima za toplinsku oksidaciju iznosi 704,44 °C do 760 °C [1]. Iz sigurnosnih razloga, maksimalna koncentracija VOC-a u otpadnom plinu mora biti znatno ispod donje razine eksplozivne granice (LEL) specifičnog spoja/spojeva koji se spaljuju. Ulazne koncentracije koje prelaze 25% LEL (Donja granica eksplozivnosti) uglavnom se izbjegavaju zbog potencijalnih opasnosti od eksplozije [1]. Otpadni plin može se, ukoliko je potrebno, razrijediti s okolnim zrakom da bi se smanjila koncentracija VOC-a [2].

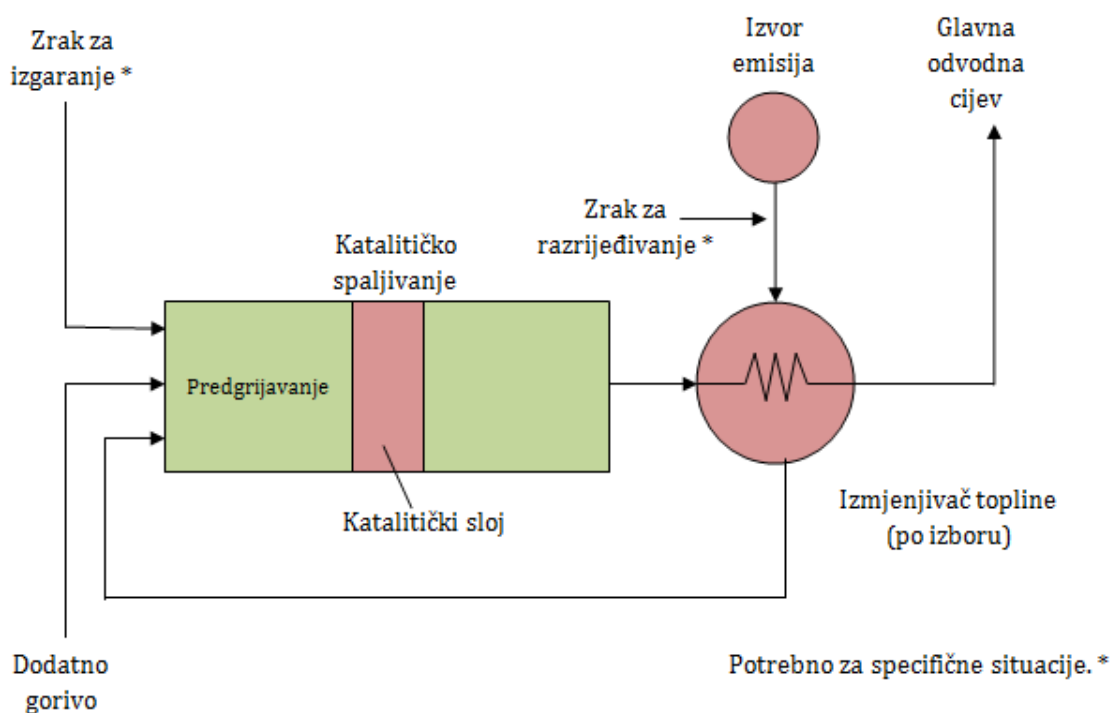
S obzirom na interakciju između adsorbata i adsorbensa postupak adsorpcije dijeli se na fizikalnu adsorpciju i kemisorpciju. Fizikalna adsorpcija posebno je važna za provedbu separacijskih procesa [1]. Fizikalna adsorpcija egzotermni je proces koji je najučinkovitiji unutar uskog raspona temperatura i tlakova. Fizikalna adsorpcija nastaje kada se na površini i porama adsorbensa vežu organske molekule slabim Van der Waalsovima privlačnim silama i za nju je značajna niska toplina adsorpcije i reverzibilnost adsorpcijske ravnoteže, kao i njezino brzo uspostavljanje. Izbor odgovarajućeg adsorpcijskog sredstava ovisi o području primjene, a najčešće se primjenjuju aktivni ugljen i stiren/divinilbenzen makroporozne smole kao odgovarajući adsorbensi [1].

Prije ulaska u adsorber otpadni plin može se prethodno filtrirati da bi se spriječilo začepljenje sloja adsorbensa sa čađom, kapljicama smole i velikim česticama koje se mogu nalaziti u struji otpadnog plina koji se obrađuje [2].

2.2. Katalitička oksidacija

Katalitička oksidacija je najčešća metoda uklanjanja niskih koncentracija hlapljivih organskih spojeva prisutnih u otpadnim industrijskim plinovima [27]. U sustavima katalitičke oksidacije izravno sagorijevaju hlapljivi organski spojevi na sličan način kao i kod toplinske (ili visokotemperaturne) oksidacije. Glavna razlika je u tome što katalitički sustav radi pri nižim temperaturama - tipično oko 370-480 °C [1]. Katalitički sustavi, poput toplinskih sustava, također mogu dovesti do nastajanja ostataka sekundarnog sagorijevanja. Halogeni i sumporni spojevi prevode se u kisele spojeve postupkom katalitičkog sagorijevanja, a obrađuju se djelovanjem pomoćnih sredstava koji se koriste prilikom pročišćavanja/pranja tako nastalih spojeva. Iskorišteni katalizatori također mogu zahtijevati dodatno zbrinjavanje u obliku opasnog otpada, ukoliko ne postoji mogućnost njihovog recikliranja [1].

Na slici 2.3. prikazana je pojednostavljena shema procesa katalitičke oksidacije. Onečišćeni plin uvodi se u komoru izgaranja u kojoj postiže zadanu temperaturu. Otpadni plin obično prolazi kroz rekuperativni izmjenjivač topline. Tu se pregrijava toplinom otpadnih plinova koji su nastali procesom oksidacije/sagorijevanja. Nakon toga, prethodno zagrijani plin provodi se kroz katalitički sloj. Organski spojevi iz struje plina zajedno s kisikom prenose se difuzijom iz plinske struje do površine katalizatora i vežu se na aktivna mjesta na površini katalizatora na kojima dolazi do oksidacije. Potom se produkti oksidacije desorbiraju sa aktivnih mjesta i ponovno procesom difuzije prenose se natrag u struju plina. S vremenom može doći do taloženja krutih čestica nastalih izgaranjem, na aktivna mjesta katalizatora što dovodi do blokiranja aktivnih mjesta i deaktivacije katalizatora [2].



Slika 2.3.Pojednostavljena shema katalitičke oksidacije [2].

Prednosti katalitičke u odnosu na toplinsku oksidaciju očituju se u mogućnosti učinkovitog rada pri relativno nižim temperaturama te u većoj selektivnosti s obzirom na CO_2 i H_2O . Toplinska energija koja se koristi u izmjenjivačima toplina koristi se za predgrijavanje plinova prije same reakcije na katalitičkom sloju. Katalitičkom oksidacijom izbjegava se nastajanje dioksina i toplinskih (visokotemperaturnih) dušikovih oksida (NO_x) koji nastaju pri višim radnim temperaturama ($1000\text{ }^\circ\text{C}$). Zbog brze reakcije na poroznom katalizatoru procesi rezultiraju manjom emisijom ugljikova monoksida (CO) i drugih ugljikovodika te su potrebne manje dimenzije uređaja za oksidaciju [28]. Ponekad plinovi razvijeni katalitičkom oksidacijom mogu biti i otrovniji od ulazne otpadne plinske smjese koju je potrebno obraditi/pročistiti. Velika financijska sredstva ulažu se u pronalazak odgovarajućih

katalizatora koji nisu podložni deaktivaciji koja rezultira ograničenim vijekom trajanja katalizatora.

Za provođenje katalitičke oksidacije koriste se dvije osnovne skupine katalizatora:

- a) plemeniti metali koji dolaze pojedinačno ili u kombinaciji na odgovarajućem nosaču,
- b) oksidi prijelaznih metala te razne kombinacije oksida i ostalih dodanih komponenti [29].

2.2.1. Plemeniti metali

U industriji se plemeniti metali najčešće upotrebljavaju kao katalizatori. Poznati su po velikoj aktivnosti za smanjenje emisija i uklanjanje hlapljivih organskih spojeva, ugljikovog monoksida i različitih ugljikovodika iz otpadnih plinskih tokova. Osim velike aktivnosti pri relativno niskim temperaturama, njihova velika prednost očituje se u velikoj otpornosti na deaktivaciju sa sumpornim spojevima u odnosu na metalne okside kao katalizatore te u velikoj stabilnosti i postojanosti. Plemeniti metali koji se najčešće upotrebljavaju u procesima katalitičke oksidacije su Pt i Pd, a često se legiraju s metalima Ru, Rh, Os i Ir. U dosadašnjim istraživanjima nađeno je da je Pd aktivniji pri oksidaciji metana od Pt, a i cijenu mu je nešto niža. Međutim, pri oksidaciji drugih spojeva prihvatljivija je platina, jer pokazuje manju osjetljivost na katalitičke otrove u usporedbi s paladijem [30]. Plemeniti metali obično se nanose na odgovarajuće nosače koje najčešće predstavljaju oksidi različitih prijelaznih metala: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , MnO_x ,

2.2.2. Metalni monoliti

Uobičajeni katalizatori za oksidaciju hlapljivih organskih spojeva uglavnom su monolitne izvedbe (monoliti), a s obzirom na osnovni kemijski sastav mogu biti keramički i metalni. Prednosti metalnih monolitnih katalizatora su malen pad tlaka kroz monolitnu strukturu, velika vanjska specifična površina te jednolika raspodjele toka fluida unutar monolitne sačaste strukture, što omogućava dobar kontakt između onečišćivala prisutnih u fluidu i katalitički aktivnih centara na površini monolita.

Monoliti se najčešće dobivaju postupcima ekstruzije, a cijena njihove proizvodnje veća je u odnosu na proizvodnju uobičajenih tradicionalnih izvedbi katalizatora (koji dolaze u obliku zrna, valjčića, diskova i sl.). Proizvodnja metalnih monolita relativno je jednostavna i ekonomski prihvatljiva, ukoliko se radi o malim serijama proizvodnje. Međutim, nanošenje katalitički aktivne komponente (poroznog katalitičkog sloja) na površinu metalne monolitne strukture vrlo je otežano i složeno. Posebno je izražen problem dobrog prijanjanja/adhezije katalitički aktivne komponente na površini metalnog monolitnog nosača. Problem adhezije djelomično se rješava postupcima anodizacije, koji dovode do nastajanja tankog sloja Al_2O_3

koji u kasnijim stupnjevima pripreme monolitnog katalizatora olakšava adheziju katalitičkog sloja [1].

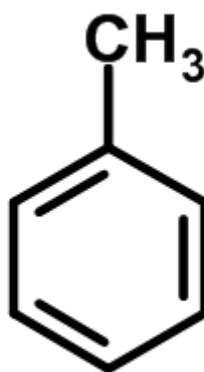
Monolitni katalizatori predstavljaju jedno od najvećih dostignuća u području katalitičkog reakcijskog inženjerstva. Zahvaljujući svojim specifičnim značajkama uporaba monolita osobito je izražena u procesima vezanim uz zaštitu okoliša, a posebice u procesima katalitičkog spaljivanja/oksidacije VOC-a i ugljikovog monoksida (CO) koji su najčešće prisutni u otpadnim i dimnim plinovima iz različitih izvora emisija [11,12].

2.3. Toluen

Toluen (prema IUPAC-ovoj nomenklaturi metilbenzen, metilbenzol, toluol, fenilmetan) aromatski je ugljikovodik (C_7H_8 , $C_6H_5-CH_3$) po svojstvima sličan benzenu. Bezbojna je zapaljiva tekućina ugodna mirisa s vrelištem na $111^\circ C$ [31]. Topljivost toluena u vodi iznosi 535 mg/l [32]. Nalazi se u nafti i kamenom ugljenu [31]. Nastaje katalitičkom konverzijom benzina i aromatizacijom ugljikovodika te kao produkt sagorijevanja koksa u pećima [32]. Kao sastojak benzina nalazi se i u ispušnim plinovima, a u atmosferi se brzo razgrađuje [31]. Veći dio toluena nastaje u kombinaciji s drugim aromatskim spojevima, tj. kao smjesa benzena-toluena-ksilena prilikom povećanja oktanskih vrijednosti benzina [32]. Kao što je ranije istaknuto, toluen se koristi u raznim industrijskim procesima i čest je sastojak u bojama, ljepilima i kozmetičkim proizvodima [6]. Proizvodnja toluena u svijetu procijenjena je na 10 miliona tona godišnje [32].

Toluen je često prisutan ugljikovodik u atmosferi. Njegova atmosferska disperzija ovisi o meteorološkim uvjetima te o njegovoj reaktivnosti u atmosferi. Tijekom zime vrijeme zadržavanja toluena u atmosferi može iznositi nekoliko tjedana ili mjeseci, no tijekom ljeta toluen se zadržava u atmosferi tek nekoliko dana [14]. Zajedno s ostalim onečišćujućim tvarima u atmosferi toluen može pridonijeti nastajanju smoga [32].

Strukturna formula toluena prikazana je na slici 2.5. Iz strukturne formule vidi se da je jedna metilna skupina vezna za benzenski prsten.



Slika 2.5. Strukturna formula toluena

Visoke koncentracije toluena mogu uzrokovati akutne i kronične zdravstvene probleme centralnog živčanog sustava. Također, trudnice mogu imati zdravstvene probleme vezane uz oštećenje fetusa (slab ili pogrešan razvoj udova, kognitivni problemi i sl.). Trenutno, ne postoje indikacije da toluen ima kancerogen učinak [32]. Treba napomenuti da neke vrste lakova mogu sadržavati VOC sastojke koji mogu narušiti zdravlje (npr. toluen, formaldehid, dibutil ftalat (DBP)). Toluen često dolazi kako sastojak otapala koja čini nokte glatkima nakon lakiranja i čuvaju pigment. Toluen može utjecati na središnji živčani sustav i uzrokovati reproduktivne probleme. Glavobolje, slabost, nesvjestica i mučnina samo su neke od izglednih posljedica primjene nekvalitetnih lakova. Neki od lakova za nokte imaju i posebne oznake na pakiranju, pa je prije njihove kupnje potrebno obratiti pozornost na glavne sastojke.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu istraživanja primijenjena su dva monolitna katalizatora koji su se međusobno razlikovali s obzirom na osnovni kemijski sastav katalitički aktivne komponente uz identičan inertni metalni monolitni nosač (prethodno anodizirana aluminijska pločica). Prva izvedba monolitnog katalizatora uključivala je miješane okside mangana (Mn) i bakra (Cu) s tri karakteristična omjera Mn i Cu: 1:5, 5:1 i 1:1, dok je druga izvedba monolitnog katalizatora sadržavala samo bakrov oksid (CuO_x) kao katalitički aktivnu komponentu na inertnom nosaču. Navedeni monolitni katalizatori primijenjeni su za katalitičku oksidaciju toluena kao modelne VOC komponente. U nastavku su navedene kemikalije i materijali korišteni tijekom pripreme katalizatora i provedbe katalitičkih eksperimenata. Zatim je opisana priprema metalnog monolitnog katalizatora. U završnom dijelu eksperimentalnog dijela dan je detaljan opis aparature.

3.1. Korištene kemikalije i materijali

U tablici 3.1. navedene su kemikalije korištene tijekom pripreme katalizatora i provedbe katalitičkih eksperimenata.

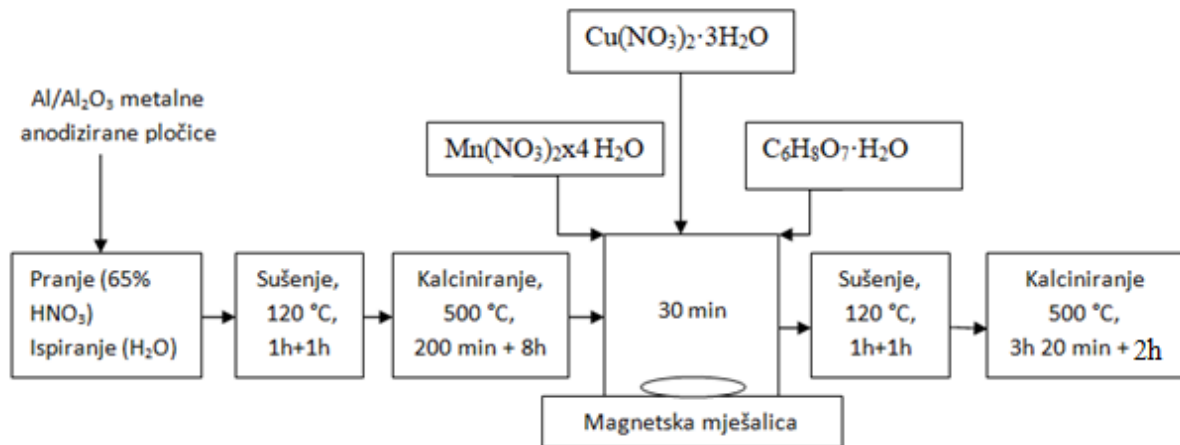
Tablica 3.1. Popis kemikalija korištenih tijekom rada

Kemikalije
<i>Metalne Al/Al₂O₃ pločice, obostrano anodizirane u oksalnoj kiselini pri 40 °C (CINKARNA Celje, Slovenija)</i>
<i>Nitratna kiselina, HNO₃ (w=65%) (Lach-ner)</i>
<i>Destilirana voda</i>
<i>Mangan(II)nitrat-tetrahidrat, Mn(NO₃)₂· 4 H₂O, (Alfa Aesar)</i>
<i>Bakrov(II)nitrat-trihidrat, Cu(NO₃)₂·3H₂O, (Acros Organics)</i>
<i>Limunska kiselina, C₆H₈O₇· H₂O (Gram-Mol)</i>
<i>Mješavina toluen/dušik, (ca. 243 ppm), SOL Group, Monza (Italija)</i>
<i>Procesni plin zrak (20,5 vol% O₂ u N₂) čistoće 5.0 (UTP)</i>
<i>Procesni plin dušik, čistoće 5.0 (UTP)</i>
<i>Procesni plin vodik, čistoće 5.5 (UTP)</i>

3.2. Priprema katalizatora

3.2.1. Priprema metalnih monolitnih katalizatora

Metalni monoliti pripremljeni su modifikacijom postupka opisanog u literaturi [33]. Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora prikazan je na slici 3.2.



Slika 3.2. Shematski prikaz pripreme metalnog monolitnog katalizatora

Prethodno anodizirane metalne pločice Al/Al₂O₃ izrezane su u odgovarajuću dimenziju (dužina pločice: 4 cm) i oblikovane u monolitnu strukturu. Dobivene pločice uronjene su u 65% - tnu otopinu HNO₃ da bi se uklonile eventualne nečistoće te su nakon toga isprane u destiliranoj vodi. Poslije ispiranja pločice su najprije sušene pri 120 °C (1h + 1h), pa zatim kalcinirane pri 500 °C (200 min + 8h). Nakon sušenja i hlađenja, pločice su izvagane na analitičkoj vagi. Pripremljene su vodene otopine Mn(NO₃)₂·4 H₂O (1 M), Cu(NO₃)₂·3H₂O (1 M) te limunska kiselina ,C₆H₈O₇· H₂O (0,5 M).

Na slici 3.3. prikazani su metalni nosači i otopine u koje su uronjeni monolitni nosači s dodanim odgovarajućim volumenima prethodno pripremljenih otopina da bi se nanio traženi sloj katalizatora na inertni monolitni nosač.

U tablici 3.3. navedene su početne i konačne mase pločica i katalizatora nakon sušenja i kalciniranja te volumeni otopina koji su pomiješani za svaku metalnu pločicu da bi se dobili traženi katalizatori.



Slika 3.3. Metalni nosači i otopine pripremljene za nanošenje katalitičkog sloja

Tablica 3.3. Značajke monolitnih katalizatora korištenih u radu i uvjeti njihove pripreme

	Mn : Cu = 5 : 1	Mn : Cu = 1 : 5	CuO _x	Mn : Cu = 1 : 1*
Masa pločica nakon pranja, sušenja, kalciniranja, g	0,3581	0,3421	0,3874	-
V(Mn(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O), 1 M, ml	25	5	0	15
V (Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O), 1M, ml	5	25	15	15
V (C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O), 0.5 M, ml	20	20	20	20
V (H ₂ O), ml	0	0	15	0
pH otopina	0,93	0,71	0,92	-
Masa pločica nakon nanošenja katalizatora, sušenja, kalciniranja, g	0,3601	0,3451	0,3883	-
Ukupna masa nanesenog katalizatora, g	0,0020	0,0030	0,0009	0,0024

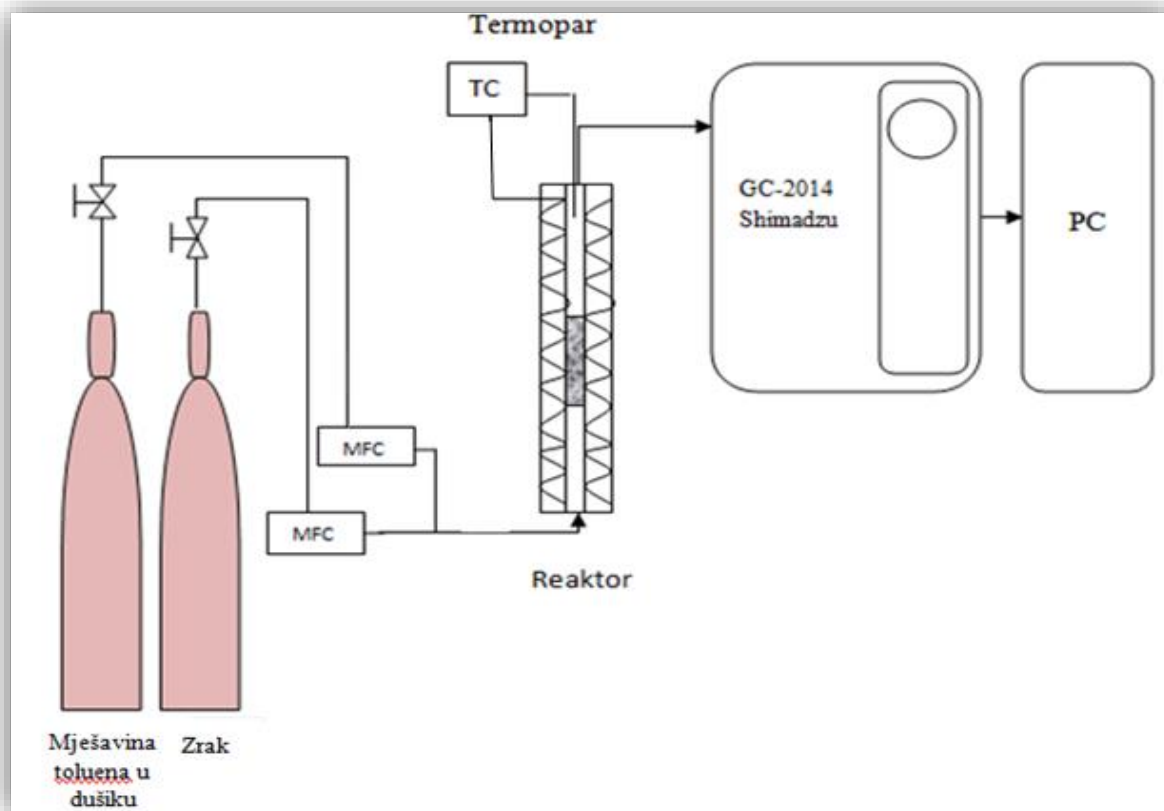
*Zadnji stupac u tablici 3.3. odnosi se na katalizator Mn : Cu = 1 : 1 koji je uspoređen s ostalim monolitnim katalizatorima.

Nakon što su sve otopine pripremljene, pomiješane su magnetskom miješalicom da bi se ujednačila koncentracija te je izmjeren pH tako dobivenih otopina. Metalne monolitne pločice (nosači) potopljene su i zadržane u prethodno opisanim otopinama u vremenu od 30 min. Nakon toga, pločice su ponovno sušene na 120 °C (1h + 1h), kalcinirane na 500 °C (3h 20 min + 2h) i ponovno izvagane da bi se odredila masa nanesenog katalitičkog sloja.

3.3. Izvedba mjerenja i opis aparature

Katalitička oksidacija toluena provedena je u metalnoj monolitnoj izvedbi reaktora s tankim slojem odgovarajućeg katalizatora (Mn : Cu = 1 : 1, Mn : Cu = 1 : 5, Mn : Cu = 5 : 1 i CuO_x kao katalitički sloj). Reakcija je provedena pri atmosferskom tlaku, uz konstantnu masu katalizatora. Mase katalizatora dane su u tablici 3.3. Temperatura u reaktoru mjerena je pomoću termopara smještenog u središnjem dijelu reaktora. Reakcija je provedena pri zadanim radnim temperaturama (100-350 °C) i različitim vremenima zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru, τ/τ_{\max} , (0,17-1,00). Vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru/prostorno vrijeme mijenjalo se promjenom ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese uz stalnu masu (volumen) monolitnog katalizatora te uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm). Eksperimentalna aparatura sastojala se od: 2 masena mjerila protoka pomoću kojih su precizno mjereni protoci reaktanta (mješavina toluena u dušiku i sintetskog zraka), monolitnog reaktora, sustava za mjerenje i vođenje temperature, plinskog kromatografa s FID detektorom za analizu produkata reakcije (GC-2014 Shimadzu) uključujući i programsku podršku *Shimadzu GCSolution*.

Eksperimentalna aparatura prikazana je na slikama 3.4. i 3.5.



Slika 3.4. Shematski prikaz eksperimentalne aparature



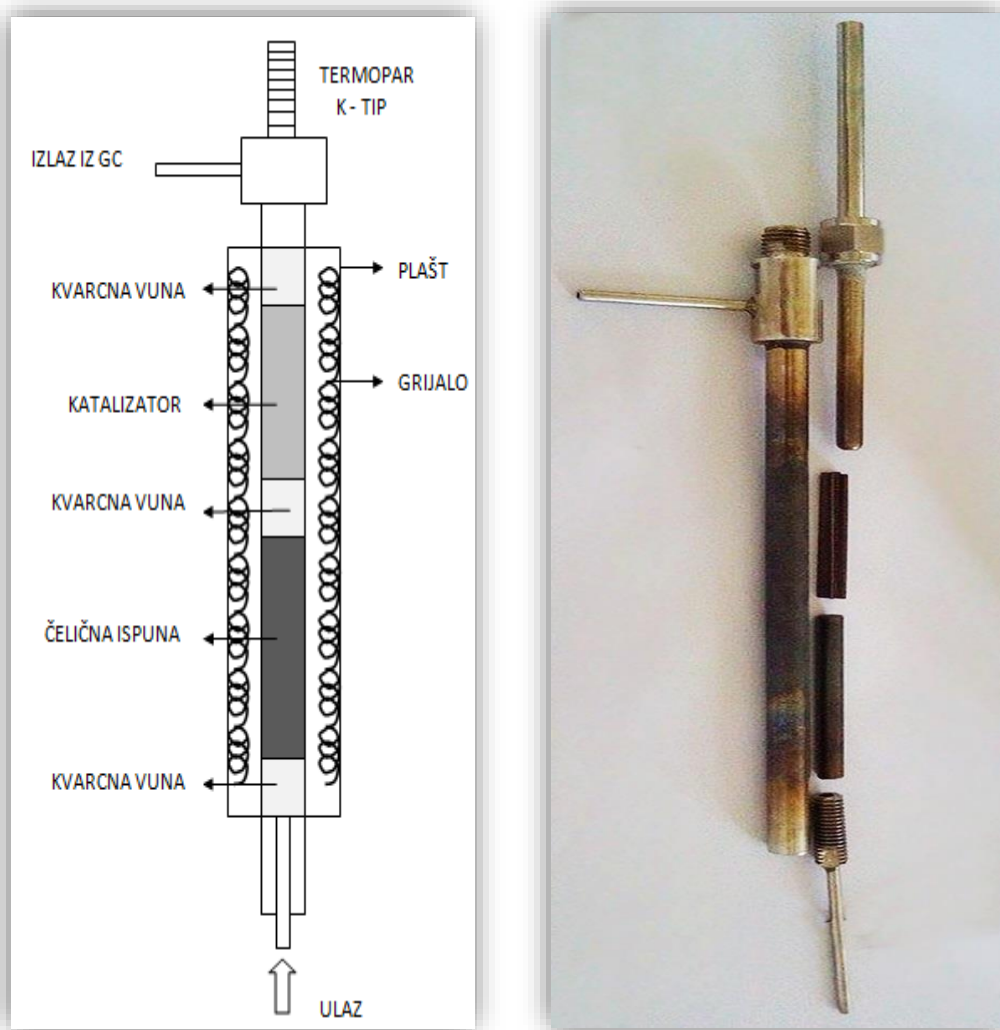
Slika 3.5. Fotografija eksperimentalnog sustava za provođenje katalitičkih eksperimenata

Na slici 3.6. prikazana je fotografija sučelja programske podrške vezane uz rad masenih mjerila protoka.



Slika 3.6. Fotografija sučelja programske podrške vezane uz rad masenih mjerila protoka

Na slici 3.7. prikazano je kućište za smještaj monolitnog katalizatora tijekom zagrijavanja na odgovarajuću radnu temperaturu. Reakcijska smjesa prolazila je od dna prema vrhu reaktora. Monolitni katalizator na kojemu se provodila reakcija smješten je iznad čelične ispune (da se smanji prazan prostor unutar kućišta i omogući homogena raspodjela topline). Kvarcna vuna ispod katalizatora služi kao nosač, dok gornji sloj kvarcne vune sprječava odnošenje katalizatora na vrhu reaktora s protokom reakcijske smjese. Temperatura u reaktoru mjerena je termoparom smještenom u središnji dio reaktora, koji je bio povezan sa sustavom za mjerenje i regulaciju temperature.



Slika 3.7. Shematski prikaz (lijevo) i fotografija (desno) kućišta unutar kojeg se nalazio monolitni katalizator

3.4. Analiza produkata reakcije

Plinska smjesa na izlazu iz reaktora analizirana je primjenom plinske kromatografije s plameno ionizacijskim detektorom (FID), Shimadzu GC-2014. Volumen petlje za uzimanje uzorka iznosio je $0,5 \text{ cm}^3$, a plin nosilac bio je dušik, N_2 . Analiziranje plinske smjese provedeno je pomoću programske podrške *Shimadzu GCSolution®* u okviru koje se nalazi program za mjerenje i obradu rezultata.

4. REZULTATI

U ovom dijelu rada tablično su prikazani rezultati dobiveni eksperimentalnim mjerenjima (tablice 4.1. - 4.4.).

U tablici 4.1. prikazan je utjecaj temperature, T i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese, V_{uk} na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom CuO_x uz konstantnu početnu koncentraciju toluena ($\varphi(\text{toluena}) = 214, 43 \text{ ppm}$).

U tablici 4.2. prikazan je utjecaj a temperature, T i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese, V_{uk} na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom $Mn : Cu = 1 : 1$ uz konstantnu početnu koncentraciju toluena ($\varphi(\text{toluena}) = 214, 43 \text{ ppm}$).

U tablici 4.3. prikazan je utjecaj a temperature, T i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese, V_{uk} na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom $Mn : Cu = 1 : 5$ uz konstantnu početnu koncentraciju toluena ($\varphi(\text{toluena}) = 214, 43 \text{ ppm}$).

U tablici 4.4. prikazan je utjecaj temperature, T i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese, V_{uk} na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom $Mn : Cu = 5 : 1$ uz konstantnu početnu koncentraciju toluena ($\varphi(\text{toluena}) = 214, 43 \text{ ppm}$).

Tablica 4.1. Utjecaj promjene temperature i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom CuO_x .

Katalizator, CuO_x, MONOLIT, m = 0,0009 g						
$V_o(\text{toluen})$ /ml min⁻¹	$V_o(\text{zrak})$ /ml min⁻¹	$V_o(\text{ukupni})$ /ml min⁻¹	τ/τ_{\max}	$\varphi(\text{toluen})$ /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/^\circ\text{C}$	$X_A/\%$
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					150	0,00
					200	2,42
					215	13,71
					230	24,68
					250	47,91
					275	73,03
					300	88,71
					315	94,74
					330	98,06
					350	99,55
					100	0,00
					150	0,00
					200	7,51
					215	20,87
					230	35,99
					250	62,77
					275	85,56
					300	96,58
					315	99,03
40	6	46	0,50	210,43	100	0,00
					150	0,00
					200	15,81
					215	36,76
					230	60,47
					250	85,76
					275	97,93
					300	99,77
					100	0,00
150	0,00					
20	3	23	1,00	210,43	200	29,40
					215	59,87
					230	82,90
					250	96,81
					275	99,64

Tablica 4.2. Utjecaj promjene temperature i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn : Cu = 1 : 1.

Katalizator, Mn : Cu = 1 : 1, MONOLIT, m = 0,0024 g						
V_o(toluen) /ml min⁻¹	V_o(zrak)/ ml min⁻¹	V_o(ukupni) /ml min⁻¹	τ/τ_{max}	φ(toluen) /ppm	T_(reaktor)/°C	X_A/%
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					140	1,90
					150	9,82
					160	20,25
					175	54,07
					185	75,14
					200	97,21
					215	99,84
100	15	115	0,20	210,43	100	0.0
					140	2,95
					150	12,61
					160	27,05
					175	60,27
					185	84,68
					200	99,02
					215	99,96
80	12	92	0,25	210,43	100	0,00
					140	4,88
					150	18,58
					160	35,24
					175	72,25
					185	92,56
					200	99,86
					60	9
140	7,84					
150	23,78					
160	47,75					
175	85,22					
185	97,92					
200	99,96					
40	6	46	0,50	210,43		
					140	13,23
					150	34,24
					160	64,44
					175	97,54
					185	99,87
30	4,5	34,5	0,67	210,43	100	0,00
					140	16,90

Katalizator, Mn : Cu = 1 : 1, MONOLIT, m = 0,0024 g						
V_o(toluen) /ml min⁻¹	V_o(zrak)/ ml min⁻¹	V_o(ukupni) /ml min⁻¹	τ/τ_{\max}	φ(toluen) /ppm	T_(reaktor)/°C	X_A/%
30	4,5	34,5	0,67	210,43	150	44,53
					160	77,16
					175	99,66
20	3	23	1,00	210,43	100	0,00
					140	24,83
					150	62,47
					160	92,97
					175	99,68

Tablica 4.3. Utjecaj promjene temperature i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn : Cu = 1 : 5.

Katalizator, Mn : Cu = 1 : 5, MONOLIT, m = 0,0030 g						
V_o(toluen) /ml min⁻¹	V_o(zrak)/ ml min⁻¹	V_o(ukupni) /ml min⁻¹	τ/τ_{\max}	φ(toluen) /ppm	T_{(reaktor)/°C}	X_A/%
120	18	138	0,17	210,43	100	0,00
					150	0,00
					175	0,00
					200	8,34
					215	19,81
					230	38,64
					250	65,42
					275	86,72
					300	95,34
					315	97,65
					330	98,78
350	99,48					
80	12	92	0,25	210,43	100	0
					150	0,00
					175	0,653913375
					200	13,9544695
					215	29,77339949
					230	52,41439107
					250	79,6592383
					275	94,51652661
					300	98,90581804
					315	99,57762103
40	6	46	0,5	210,4348	100	0,00
					150	0,00
					175	2,22
					200	24,70
					215	53,14
					230	77,55
					250	95,45
					275	99,58
20	3	23	1	210,4348	100	0,00
					150	0,00
					175	6,12
					200	46,92
					215	79,01
					230	95,4017992
20	3	23	1	210,4348	250	99,48899005

Tablica 4.4. Utjecaj promjene temperature i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena, X_A u reaktoru s monolitnim katalizatorom Mn : Cu = 5 : 1.

Katalizator, Mn : Cu = 5 : 1, MONOLIT, m = 0,0020 g						
$V_o(\text{toluen})$ /ml min⁻¹	$V_o(\text{zrak})$ /ml min⁻¹	$V_o(\text{ukupni})$ /ml min⁻¹	τ/τ_{\max}	$\varphi(\text{toluen})$ /ppm	$T_{(\text{reaktor})}/^{\circ}\text{C}$	$X_A/\%$
120	18	138	0,17	210,43	100	0
					130	1,95
					140	11,2
					150	24,7
					160	54
					175	88,2
					185	95,9
					200	99,4
80	12	92	0,25	210,43	100	0
					130	5,33
					140	22,1
					150	45,9
					160	77
					175	98,2
					185	99,7
					200	100
40	6	46	0,5	210,4348	100	0
					130	16,4
					140	49
					150	78
					160	98,3
20	3	23	1	210,4348	100	0
					130	34,3
					140	77,2
					150	99

5. RASPRAVA

5.1. Uvodna razmatranja i motivacija

Hlapljivi organski spojevi u većini slučajeva jako su toksični i mogu značajno pridonositi pojavi fotokemijskog smoga s izrazito negativnim utjecajem na kvalitetu zraka [34]. U atmosferu najčešće dopijevaju iz različitih izvora, kako iz prirodnih tako i iz antropogenih. Posebno velik problem predstavlja njihova emisija u okoliš kao rezultat brojnih ljudskih djelatnosti i aktivnosti. S obzirom na stalan porast ljudske populacije za očekivati je da će se i u budućnosti nastaviti dosadašnji trend emisija VOC-a u okoliš s nesagledivim posljedicama. Zbog toga se brojni znanstvenici i istraživači intenzivno bave razvojem odgovarajućih tehnologija za smanjenje njihovih emisija u okoliš. Iako je u tom smislu postignut značajan napredak u zadnjih nekoliko desetljeća koji je rezultirao razvojem brojnih tehnologija, kao što su apsorpcija, adsorpcija, kondenzacija, biološka razgradnja i dr., još uvijek postoji potreba za poboljšanjem postojećih procesa i razvojem novih koji će osigurati postizanje sve strožih kriterija zaštite okoliša i zaštite zdravlja ljudi tijekom njihovog boravka u unutrašnjoj i vanjskoj atmosferi .

U novije vrijeme kao jedna od najučinkovitijih tehnologija kojom se mogu postići takvi zahtjevi izdvaja se **katalitičko izgaranje/oksidacija**. Katalitička oksidacija ima brojne prednosti u odnosu na tradicionalne visokotemperaturne nekatalitičke postupke izgaranja, o čemu je bilo govora u teorijskom dijelu ovoga rada. Zbog jako zahtjevnih uvjeta rada koji, između ostalog, podrazumijevaju rad pri visokim temperaturama, često u prisutnosti krutih čestica, nečistoća i potencijalnih katalitičkih otrova, zbog voluminoznih otpadnih tokova koje je potrebno obraditi/pročistiti te dinamičnih i promjenjivih uvjeta rada – posebno veliki zahtjevi postavljaju se pred katalizatore koji se primjenjuju u takvim procesima. Prisutnost katalizatora osigurava provedbu katalitičke oksidacije pri znatno nižim temperaturama u odnosu na nekatalitičku oksidaciju, čime se ostvaruju značajne uštede na pomoćnom gorivu i energiji, što u konačnici rezultira boljom ekonomičnošću procesa. Međutim, postojeći katalizatori uglavnom su jako skupi, jer se često zasnivaju na plemenitim metalima (koji ponekad dolaze u kombinaciji s prijelaznim metalima i odgovarajućim metalnim oksidima) osjetljivim na prisutnost prethodno spomenutih nečistoća i katalitičkih otrova koji mogu dovesti do njihove deaktivacije. Zbog toga se intenzivno traga za novim ekonomski prihvatljivim i postojećim katalizatorima u primjenljivim uvjetima rada. Osim samog kemijskog sastava katalizatora, na učinkovitost procesa velik utjecaj imaju: smještaj katalizatora unutar kemijskog reaktora, način kontakta katalitički aktivnih centara s molekulama reaktanata, procesi prijenosa tvari i energije, hidrodinamika i drugi aspekti katalitičkog eksperimentalnog sustava. Treba naglasiti da je katalitička oksidacija izuzetno prikladna tehnologija za uklanjanje niskih koncentracija VOC-a karakterističnih za struje otpadnih plinova.

Komercijalni katalizatori koji se u velikoj mjeri primjenjuju u postojećim katalitičkim sustavima uglavnom uključuju plemenite metale (npr. Pt, Pd i sl.) dispergirane na poroznim nosačima kao što su Al_2O_3 , SiO_2 i dr. [35]. Plemeniti metali posjeduju veliku stabilnost i aktivnost, osobito prilikom rada pri relativno niskim radnim temperaturama. Iako su

katalizatori koji u svom sastavu sadrže plemenite metale vrlo aktivni pri katalitičkom izgaranju, prilično su skupi i podložni su deaktivaciji trovanjem, posebno u prisutnosti spojeva koji sadrže klor, sumpor i fosfor ili u prisutnosti vode koja je jedan od mogućih produkata izgaranja. Zbog toga postoji velik interes za zamjenom katalizatora na bazi plemenitih metala s jeftinijim katalizatorima otpornim na deaktivaciju. Katalizatori koji se temelje na oksidima prijelaznih metala (npr. Ni, Cu, Co, Cr, Mn i Fe) intenzivno se proučavaju, a njihova katalitička aktivnost pri izgaranju općenito je nešto niža od aktivnosti katalizatora u čijem se sastavu nalaze plemeniti metali. Kao najaktivniji i obećavajući katalizatori za katalitičku oksidaciju VOC-a pokazali su se miješani oksidi mangana i bakra [36]. U sustavima za katalitičku oksidaciju VOC-a katalitički aktivna komponenta obično se nanosi na inertne monolitne nosače. Inertni monolitni nosači moraju biti kemijski, mehanički i toplinski stabilni pri naglim promjenama radne temperature, moraju imati zadovoljavajuću toplinsku vodljivost, a koeficijent njihovog toplinskog širenja mora biti jednak ili što je moguće sličniji koeficijentu toplinskog širenja katalitičkog sloja da ne bi došlo do oštećenja katalizatora (tj. do pucanja i otkidanja katalitičkog sloja). Nosači koji se najčešće koriste u praksi su: Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 i dr.

U ovom radu provedena je katalitička oksidacija toluena, kao modelne VOC molekule primjenom nekoliko izvedbi monolitnog katalizatora [5]. Toluen je uobičajeni predstavnik aromatskih ugljikovodika koji su posebno postojani i otporni na razgradnju u uobičajenim uvjetima rada. Prednosti metalnih monolitnih izvedbi katalizatora u takvim sustavima su brojne i između ostalog uključuju sljedeće: veliku specifičnu površinu ključnu za uspješno provođenje oksidacije, mali pad tlaka kroz monolitnu strukturu, malu mogućnost trovanja katalizatora, a samim time zadovoljavajući vijek trajanja i male operativne troškove, također osiguravaju ravnomjernu raspodjelu fluida koji protječu kroz sustav kanala monolita što osigurava dobar kontakt katalizatora i reaktanata. Za tu svrhu pripremljena su tri monolitna katalizatora, koji su sadržavali miješani oksid mangana i bakra s različitim omjerima metala (Mn : Cu = 1 : 5, Mn : Cu = 5 : 1, Mn : Cu = 1 : 1) te bakrov oksid (CuO_x) kao pojedinačnu katalitički aktivnu komponentu, dok je kao inertan monolitni nosač izabrana obostrano anodizirana aluminijska pločica prethodno oblikovana u monolitni oblik. Katalitički aktivna komponenta metodom uranjanja/impregnacije nanosena je u vrlo tankom sloju na površinu metalne monolitne pločice Al/ Al_2O_3 . Dužina pločica za sva četiri monolitna katalizatora korištena u ovom radu bila je jednaka i iznosila je 4 cm. Točka tališta aluminijska (660 °C) ograničava njegovu primjenu u praksi i otežava rad pri visokim temperaturama. U ovom radu to nije predstavljalo značajan problem, jer je maksimalna radna temperatura pri kojoj je provedena oksidacija toluena iznosila 350 °C. Miješani metalni oksidi mangana i bakra ubrajaju se u česte materijale za provedbu katalitičkog izgaranja. Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj kemijskog sastava katalizatora i radnih uvjeta pri kojima je provedena katalitička oksidacija na ukupnu konverziju toluena odnosno na katalitičke značajke katalizatora (aktivnost, selektivnost, stabilnost). Testiranje aktivnosti i stabilnosti tako pripremljenih monolitnih katalizatora provedeno je u eksperimentalnoj aparaturi detaljno opisanoj u eksperimentalnom dijelu rada.

5.2. Priprema monolitnih katalizatora

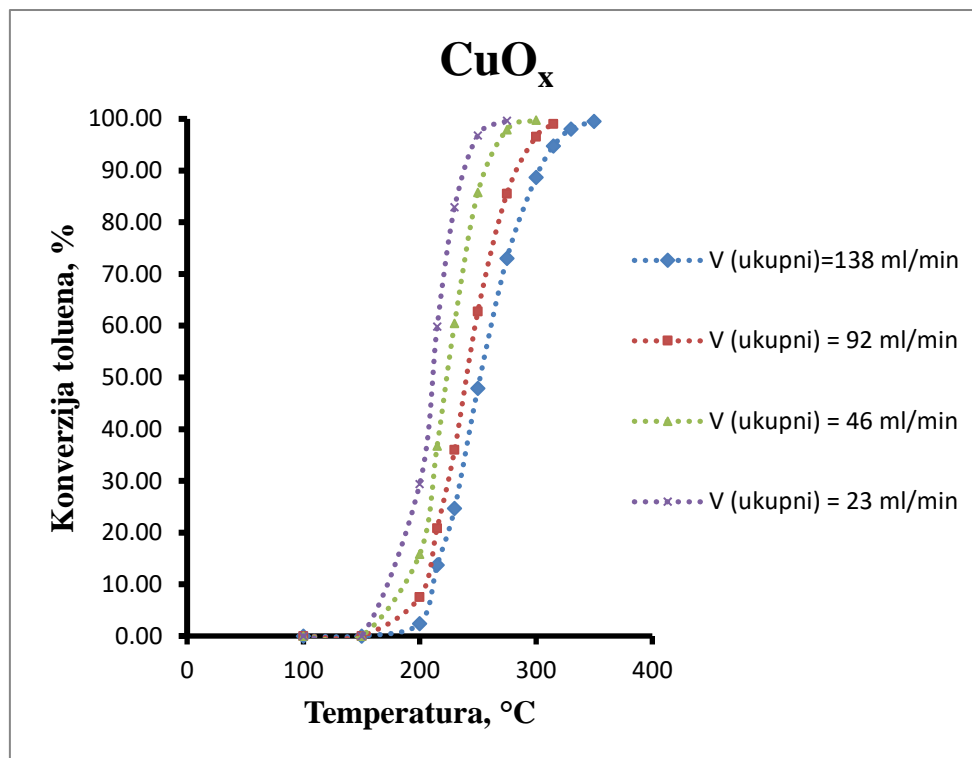
Kao što je već rečeno, jedan od ciljeva ovog rada odnosio se na pripremu metalnog monolitnog katalizatora. Da bi se postigla dobra adhezija katalitički aktivne komponente na površinu inertnog monolitnog susprata metalne monolitne aluminijske pločice prethodno su anodizirane u oksalnoj kiselini pri 20 °C. Anodizacijom aluminijske pločice povećava se hrapavost površine i nastaje tanak sloj Al_2O_3 , koji dovodi do povećanja površine za prianjanje katalitički aktivne komponente. Kod metode uranjanja važno je postići homogeni sloj katalizatora na inertnoj površini monolitne strukture. Pripremljeni monolitni katalizatori pokazali su dobru mehaničku stabilnost, jer tijekom mjerenja nije dolazilo do otkidanja katalitičkog sloja s nosača. Preliminarnim ispitivanjima provjerena je reproducibilnost rezultata da bi se dobiveni rezultati mogli pouzdano primjenjivati u nastavku istraživanja.

5.3. Testiranje aktivnosti monolitnih katalizatora

U nastavku istraživanja provedeno je ispitivanje katalitičkih značajki pripremljenih katalizatora provedbom katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima. Ispitivanjima su prethodila preliminarna mjerenja kojima je utvrđeno da je za uspostavljanje stacionarnog stanja od početka reakcije potrebno cca 15 min. Preliminarna mjerenja također su pokazala da ne dolazi do pada aktivnosti katalizatora tijekom rada (tj. ne dolazi do deaktivacije), što je dodatni razlog za provođenje istraživanja na navedenim monolitnim katalizatorima. Katalitička oksidacija toluena provedena je pri atmosferskom tlaku, primjenom stalnih masa, tj. debljine katalitičkog sloja (mase su dane u tablici 3.3.) u monolitnom reaktoru uz stalnu početnu koncentraciju toluena u dušiku (210,43 ppm). Ispitivanja su provedena pri različitim prostornim vremenima, pri čemu su prostorna vremena mijenjana promjenom ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese koja je sadržavala toluen (20-120 ml/min) i sintetski zrak koji je korišten kao oksidans (3-18 ml/min), uz konstantnu masu katalitičkog sloja odnosno volumen monolita. Katalitička oksidacija provedena je do postizanja potpune konverzije toluena ($X_A = 100\%$).

Utjecaj temperature i ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese na konverziju toluena na monolitnim katalizatorima uz konstantu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) prikazan je na slikama 5.1. - 5.4. Vidljivo je da s porastom temperature pri svim ukupnim volumnim protocima reakcijske smjese (138 ml/min, 92 ml/min, 46 ml/min, 23 ml/min) konverzija toluena raste i postiže maksimalnu vrijednost zavisno o ukupnom prostornom vremenu. Krivulja ovisnosti konverzije toluena o temperaturi poprimila je karakterističan oblik blagog slova 'S' za sva četiri katalizatora, bez obzira na primijenjene volumne protoke reakcijske smjese što je u skladu s rezultatima objavljenim u literaturi na sličnim katalizatorima [37]. Takva S-krivulja poznata je i pod nazivom 'krivulja samozapaljenja, a karakterističan je za egzotermne reakcije, tj. reakcije pri kojima dolazi do naglog oslobađanja topline razvijene kemijskom reakcijom. Na slikama 5.1. do 5.4. također se može vidjeti da s porastom ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese, tj. sa smanjenjem prostornog vremena dolazi do pomaka karakterističnih krivulja u desno, tj. prema višim reakcijskim

temperaturama, pri čemu nema značajnih razlika u nagibu krivulja pri T_{50} , tj. pri temperaturi pri kojoj se ostvaruje 50 %-tna konverzija toluena, uz mali izuzetak koji se odnosi na monolitni katalizator s karakterističnim omjerom Mn : Cu = 1 : 5, koji može ukazivati na prisutnost manjih difuzijskih ograničenja.

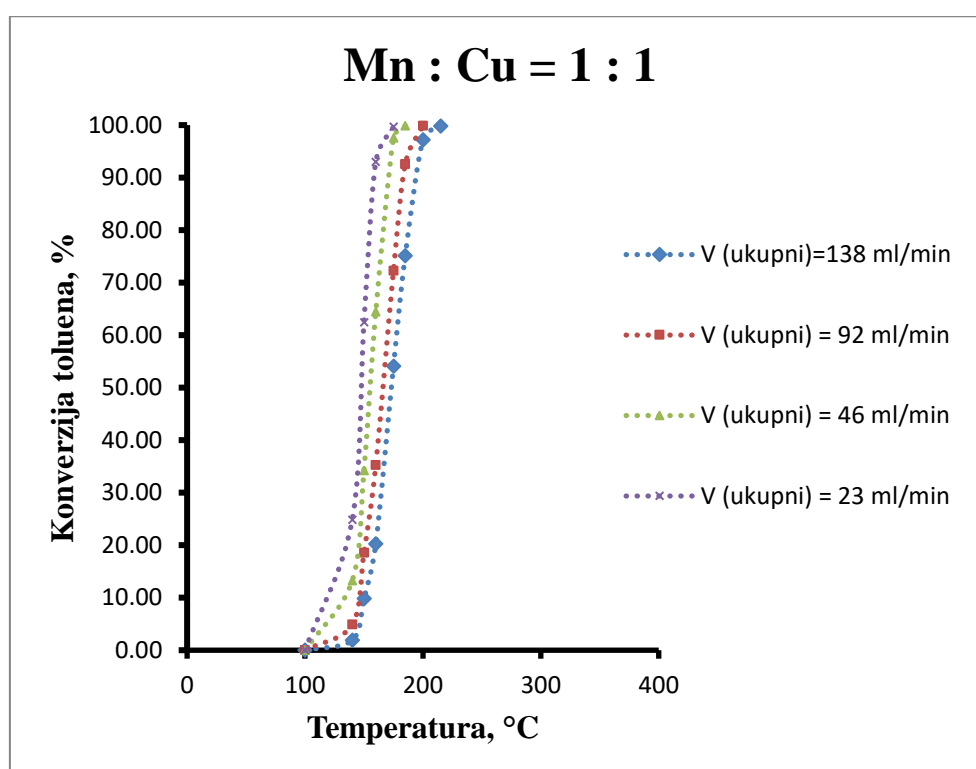


Slika 5.1. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom katalizatoru s CuO_x kao katalitički aktivnom komponentom pri različitim ukupnim protocima uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm). (Podaci iz tablice 4.1.)

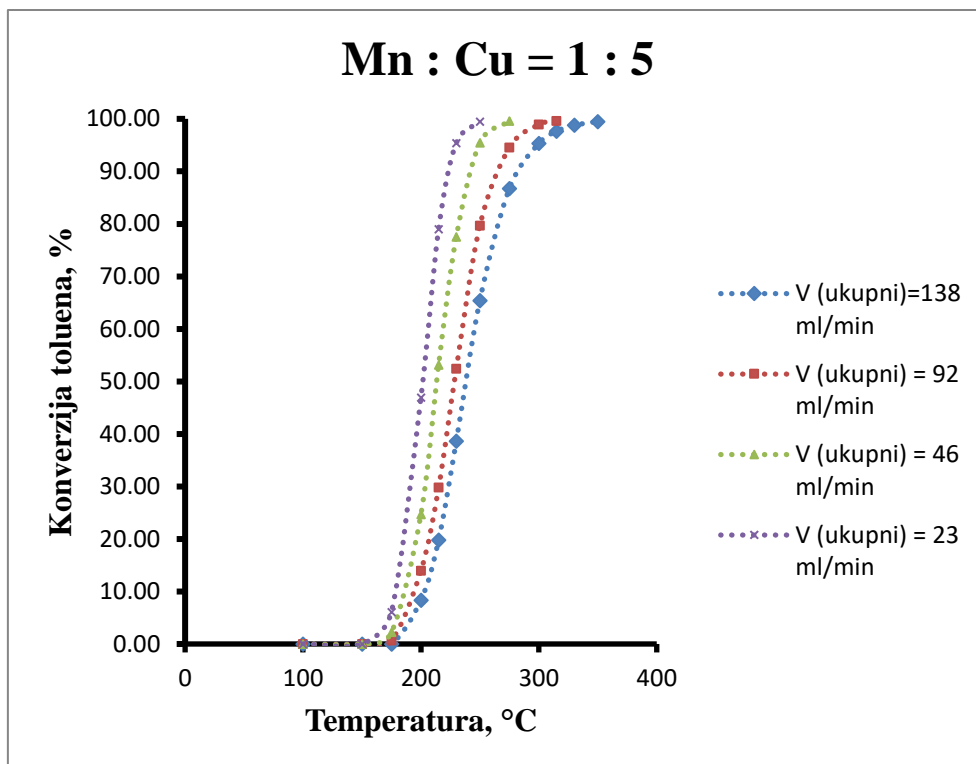
Uvidom u rezultate prikazane na slici 5.1. može se vidjeti da je primjenom monolitnog katalizatora s CuO_x kao aktivnom komponentom 100%-tna konverzija toluena ostvarena pri 350 °C uz najveći volumni protok reakcijske smjese (138 ml min⁻¹), dok je pri manjim volumnim protocima 100%-tna postignuta pri još nižim temperaturama (280 - 315 °C). Slični rezultati postignuti su i primjenom monolitnog katalizatora s omjerom Mn : Cu = 1 : 5 (slika 5.3.). Međutim, primjenom monolita s omjerima Mn : Cu = 5 : 1 (slika 5.4.) i Mn : Cu = 1 : 1 (slika 5.2.) postignuti su još bolji rezultati, jer su maksimalne konverzije toluena ostvarene pri 150-200 °C (Mn : Cu = 1 : 1) odnosno pri 180-215 °C (Mn : Cu = 5 : 1). Prema tome, najboljim katalizatorom pokazao se monolit s omjerom Mn : Cu = 5 : 1. To je vidljivo i iz tablice 5.1. koja pokazuje vrijednosti T_{20} , T_{50} i T_{90} izražene u °C, koje se odnose na temperature pri kojima je na navedenim katalizatorima postignuta 20%-tna, 50 %-tna i 90 %-tna konverzija.

Tablica 5.1. Usporedba aktivnosti monolitnih katalizatora pri maksimalnom protoku (138 ml min⁻¹)

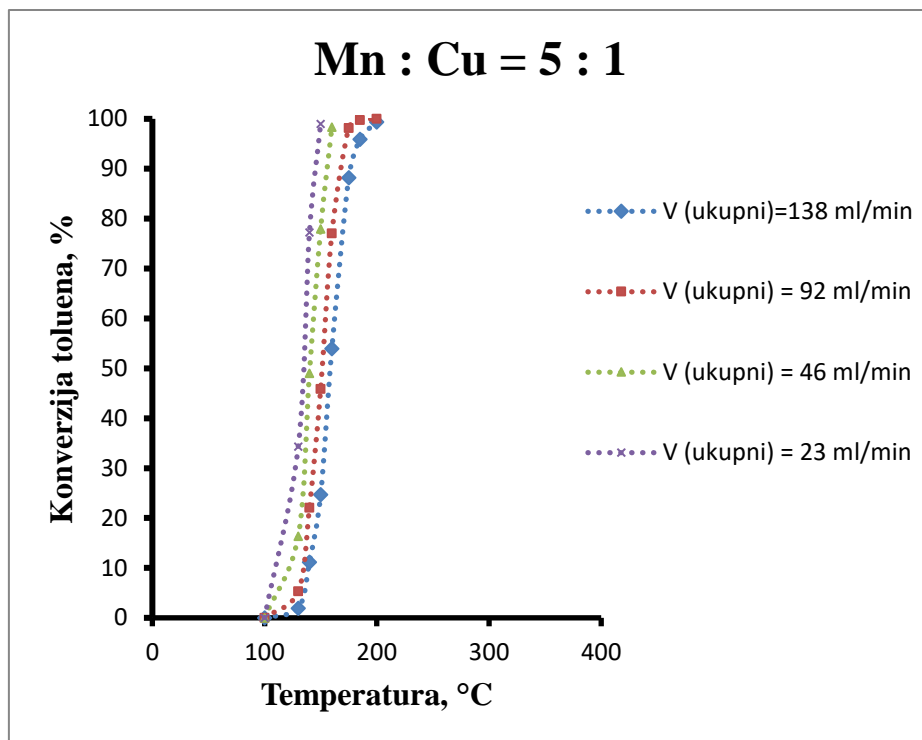
Monolitni katalizator	T ₂₀ / °C	T ₅₀ / °C	T ₉₀ / °C
CuO _x	225	255	302
Mn : Cu = 1 : 1	170	180	198
Mn : Cu = 1 : 5	215	240	287
Mn : Cu = 5 : 1	148	155	175



Slika 5.2. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom katalizatoru s miješanim oksidom mangana i bakra kao katalitički aktivnom komponentom (Mn:Cu=1:1) pri različitim ukupnim protocima uz konstantnu početnu koncentraciju toluena(210,43 ppm). (Podaci iz tablice 4.2.)

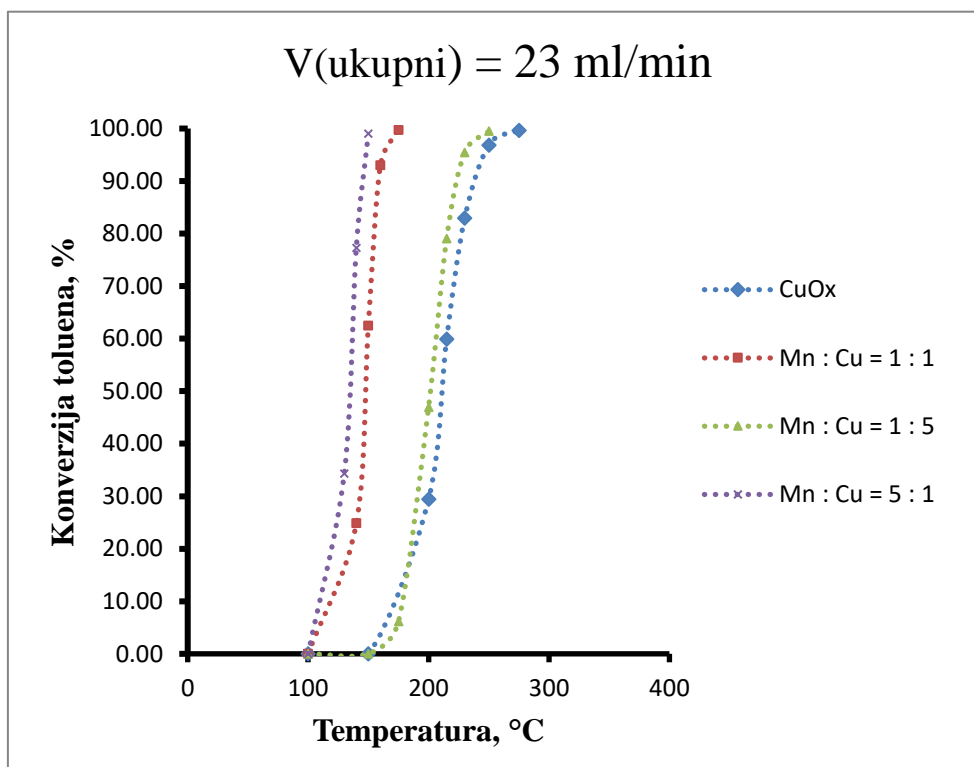


Slika 5.3. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom katalizatoru s miješanim oksidom mangana i bakra kao katalitički aktivnom komponentom (Mn:Cu=1:5) pri različitim ukupnim protocima uz konstantnu početnu koncentraciju toluena(210,43 ppm). (Podaci iz tablice 4.3.)

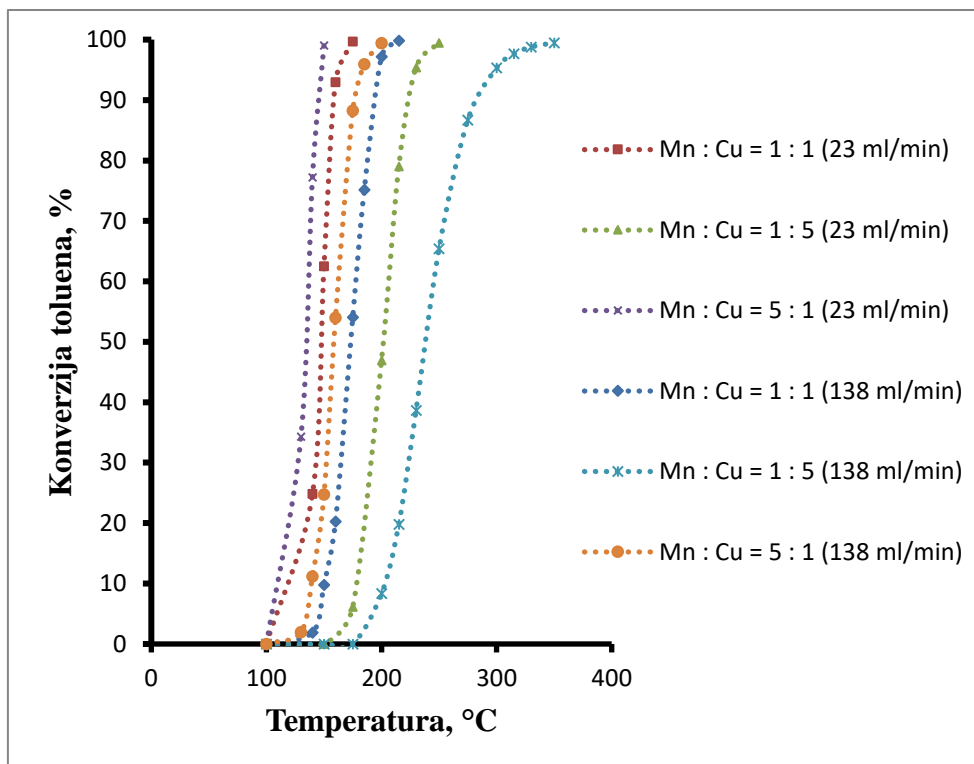


Slika 5.4. Utjecaj temperature na konverziju toluena u monolitnom katalizatoru s miješanim oksidom mangana i bakra kao katalitički aktivnom komponentom (Mn:Cu=5:1) pri različitim ukupnim protocima uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm). (Podaci iz tablice 4.4.)

Na slici 5.5. prikazana je usporedba monolitnih katalizatora izučavanih u ovom radu pri volumnom protoku od 23 ml min⁻¹, dok je na slici 5.6. dana usporedba monolita koji su sadržavali miješani oksid mangana i bakra s različitim omjerima metala (Mn : Cu = 1 : 1, Mn : Cu = 1 : 5 i Mn : Cu = 5 : 1) pri najmanjem i najvećem ukupnom protoku reakcijske smjese (23 ml/min i 138 ml/min). Još još jednom se može vidjeti da se najboljim pokazao monolit s Mn : Cu = 5 : 1 pri najvećem prostornom vremenu (najmanjem volumnom protoku reakcijske smjese, 23 ml min⁻¹), dok je katalizator s najvećim udjelom bakra (Mn : Cu = 1 : 5) pokazao najlošije rezultate neovisno o prostornom vremenu (zeleni i plavi S-krivulja na slici 5.6.).



Slika 5.5. Usporedba metalnih monolitnih katalizatora korištenih u ovom radu pri različitim temperaturama uz konstantnu početnu koncentraciju toluena (210,43 ppm) te pri ukupnom volumenu reakcijske smjese od 23 ml/min. (Korišteni su podaci iz tablica 4.1. -4.4.)



Slika 5.6. Usporedba monolitnih katalizatora s miješanim oksidom Mn i Cu (Mn:Cu=5:1, Mn:Cu=1:5, Mn:Cu=1:1) pri najvećem od 138 ml min^{-1} (\blacklozenge , \times , \bullet) i najmanjem protoku reakcijske smjese od 23 ml min^{-1} (\blacksquare , \blacktriangle , \times). (Podaci iz tablica 4.2., 4.3., 4.4.)

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja katalitičke oksidacije toluena u metalnom monolitnom reaktoru. Pripremljeno je nekoliko izvedbi katalizatora koji su se razlikovali s obzirom na kemijski sastav te je ispitana međuzavisnost kemijskog sastava monolitnih katalizatora i njihovih katalitičkih značajki prilikom provedbe katalitičke oksidacije toluena pri različitim radnim uvjetima.

Na temelju dobivenih rezultata i provedene rasprave zaključeno je sljedeće:

- Monolitni katalizatori $\text{MnCuO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ s različitim karakterističnim omjerima Mn i Cu (Mn : Cu = 1:1, 1:5 i 5:1) i monolitni katalizator koji je sadržavao isključivo CuO_x kao katalitički aktivnu komponentu, $\text{CuO}_x/\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ pripremljeni su metodom uranjanja aluminijskih monolitnih nosača prethodno anodiziranih u oksalnoj kiselini, u odgovarajuće otopine prekursora aktivne komponente. Dobiveni katalizatori pokazali su izuzetno dobru katalitičku aktivnost i stabilnost tijekom katalitičke oksidacije toluena. Tijekom dugotrajne primjene monolita nije dolazilo do pada aktivnosti (deaktivacije) pripremljenih katalizatora.
- S porastom temperature, te smanjenjem ukupnog volumnog protoka reakcijske smjese (V_{uk}), tj. povećanjem prostornog vremena raste konverzija toluena neovisno o primijenjenom monolitnom katalizatoru. U skladu s očekivanjima dobiven je karakterističan oblik ovisnosti konverzije toluena s porastom temperature (S-krivulja odnosno „krivulja samozapaljenja“).
- Nađeno je da monolitni katalizator koji je sadržavao miješani oksid mangana i bakra s najvećim udjelom mangana (Mn : Cu = 5 : 1) pokazuje 100 % konverziju toluena već pri temperaturi od 200 °C, dok su ostali katalizatori pokazivali maksimalnu konverziju pri nešto višim, ali još uvijek relativno niskim temperaturama (215 - 350 °C), što je od izuzetne važnosti za njihovu primjenu u realnim sustavima.
- Monolitni katalizatori koji sadrže miješani oksid mangana i bakra pokazuju veću aktivnost od pojedinačnih metalnih oksida, kao što su CuO_x i MnO_x (rezultati nisu prikazani u ovom radu) te se stoga mogu primjenjivati kao potencijalni monolitni katalizatori za oksidaciju toluena i vjerojatno ostalih srodnih hlapljivih organskih spojeva pri relativno niskim temperaturama, te stoga mogu poslužiti kao dobra zamjena za uobičajene komercijalne katalizatore čiji kemijski sastav uključuje skupe plemenite metale.

7. SIMBOLI I KRATICE

Popis simbola:

- T – temperatura, °C
- V_{uk} – volumni protok reakcijske smjese, ml / min
- X_A – konverzija, %
- φ – koncentracija, ppm
- τ – prostorno vrijeme V/v_0 , s
- τ_{max} – maksimalno prostorno vrijeme, s

Popis kratica:

- BTX – Benzen, toluen, ksilen (engl. *Benzene, toluene, xylene*)
- BTEX – Benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (engl. *Benzene, toluene, ethylbenzene and xylene*)
- FID – Plameno ionizacijski detektor
- GC – Plinski kromatograd (engl. *Gas Chromatography*)
- HAP – Opasni zagađivači zraka (engl. *Hazardous air pollutant*)
- LEL – Donja granica eksplozivnosti (engl. *Lower explosive limit*)
- TC – Sustav za mjerenje i vođenje temperature (engl. *Temperature controller*)
- VOC – Hlapljivi organski spojevi (engl. *Volatile organic compounds*)

8. LITERATURA

- [1] Khan, F. I., Goshal, A. K., Removal of volatile organic compounds from polluted air, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **13** (2000) 527-545.
- [2] Moretti, E. C., Reduce VOC and HAP Emissions, *Chem. Eng. Prog.*, **98** (2002) 30-40.
- [3] <http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=polutanti¶m=BTX> (pristup 11. srpnja 2017.)
- [4] Huang, R., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K., Cao, J., Han, Y., Daellenbach, K.R., Slowik, J.G., Platt, S.M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., I. El Haddad and A. S. H. Prevot, *Nature*, **514** (2014) 514, 218–222.
- [5] Huang, H., Xu, Y., Feng, Q., Leung, D. Y. C., Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review, *Catal. Sci. Technol.*, **5** (2015) 2649–2669.
- [6] file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/EHOS_report_2013.pdf (pristup 11. srpnja 2017.) (Agencija za zaštitu okoliša, Godišnji izvještaj o praćenju emisija hlapljivih organskih spojeva u zrak u 2013. godini)
- [7] Tomatis, M., Xu, H., He, J., Zhang, X., Recent Development of Catalysts for Removal of Volatile Organic Compounds in Flue Gas by Combustion: A Review, *Journal of Chemistry*, (2016) 1-15
- [8] Mazzarino, I. and Barresi, A. A., Catalytic Combustion of VOC Mixtures in Monolithic Reactor, *Catal. Today* **17**(1993.) 335-348.
- [9] Spivey, J.J., Complete catalytic oxidation of volatile organics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2165–2180.
- [10] Stein et.al. Catalytic Oxidation of Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem.* **52** (1960) 8-18.
- [11] Twing, M.V., Webster, D.E., Cybulski, A., J.A. Moulijn (Eds.), *Structured Catalyst and Reactors*, Marcel Dekker, **42** (1998) 69-70.
- [12] Martinez T, L.M., Dominguez, M.I., Sanabria, N., Hernandez, W.Y., Moreno, S., Molina, R., Odriozola, J.A., Centeno, M.A., Deposition of Al-Fe pillared bentonites and gold supported Al-Fe pillared bentonites on metallic monoliths for catalytic oxidation reactions, *App. Cat. A: General* **364**: (2009) 166–173.
- [13] Berenjian, A., Chan, N., Malmiri, H.J., Volatile organic compounds removal methods: A review, *Am. Journ. of Biochem. and Biotech.*, **8** (2012) 220-229.
- [14] https://en.wikipedia.org/wiki/Volatile_organic_compound (pristup 09.srpnja 2017.)
- [15] Amann M, Lutz M., The revision of the air quality legislation in the european union related to ground-level ozone, *J Hazard Mater.*, **78** (2000) 41-62.

- [16] Heck, R.M., Farrauto, R.J., Gulati, S.T., Catalytic air pollution control, 2ed edition., Wiley- Interscience (2002)
- [17] Everaet, K., Baeyens, J., Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J Hazard Mater*, **B109** (2004) 113-139.
- [18] <file:///C:/Users/Korisnik/Downloads/Poplasen.pdf> (pristup 17. srpnja 2017.)
- [19] <http://www.reca.tm.fr/web/EN/85-ecolabel.php> (pristup 13.srpnja 2017.)
- [20] https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Vjezba_1-Kataliticka_oksidacija_toluena_2016-v3 (pristup 2.rujna 2017.)
- [21] Scire, S. and Liotta, L.F., *Appl. Catal.*, B **125** (2012) 222–246.
- [22] Ross, A.B., Jones, J.M., Chaiklangmuang, S. et al., Measurement and prediction of the emission of pollutants from the combustion of coal and biomass in a fixed bed furnace, *Fuel*, **81** (2002) 571–582.
- [23] Buczynska, A.J., Krata, A., Stranger, M., et al., Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic, *Atmospheric Environment*, **43** (2009) 311–318.
- [24] Saidi, M., Parhoudeh, M. and Rahimpour, M.R., Mitigation of BTEX emission from gas dehydration unit by application of Drizo process: A case study in Farashband gas processing plant, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **19** (2014) 32–45.
- [25] Mo, J, Zhang, Y., Xu, Q., Lamsonand, J.J., Zhao, R., *Atmos Environ*, **43** (2009) 2229–2246.
- [26] Centi G, Ciambelli P, Perathoner S, Russo P., *Environmental catalysis: trends and outlook*, *Catalysis Today*, **75** (2002) 3–15.
- [27] Barbero, B. P., Costa-Almeida, L., Sanz, O., Morales, M. R., Cadus, L. E., Montes, M., Washcoating of metallic monoliths with a MnCu catalyst for catalytic combustion of volatile organic compounds, *CHEM ENG J*, **139** (2008) 430-435.
- [28] Ihm Ki, S., Design of environmental Catalysts for VOC Removal, in: *Environmental Engineering Research*, Korean Society of Environmental Engineers **5** (2000) 213-222.
- [29] Rusu, A.O., Dumitriu, E., Destruction of Volatile Organic Compounds by Catalytic Oxidation, *Environmental Engineering and Managment Journal* **2** (3) (2003) 273 – 302.
- [30] M. Ferrandon, Mixed Metal oxide – Noble Metal Catalysts for Total Oxidation of Volatile Organic Compounds and Carbon Monoxide, PhD, Royal Institute of Technology, Stockholm (2001)
- [31] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Toluen> (pristup 10. srpnja 2017.)
- [32] <http://vrijeme.hr/kz/zrak.php?id=polutanti¶m=BTX> (pristup 2.rujna 2017.)

- [33] Burgos, M.P. N., Gil, A., Gandia, L.M., Montes, M., New alumina/aluminium monoliths for the catalytic elimination of VOCs, in: F.V.M.A. Corma, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro (Ed.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, (2000) 593-598.
- [34] Moretti, E. C., *Practical Solutions for Reducing Volatile Organic Compounds and Hazardous Air Pollutants*, American Institute of Chemical Engineers (2001)
- [35] Heck, R. M., Farrauto, R. J., Gulati, S. T., *Catalytic Air Pollution Control*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York (2002)
- [36] Zhou, J., Wu, D., Jiang, W., Li, Y., Catalytic Combustion of Toluene over a Copper Manganese-Silver Mixed-Oxide Catalyst Supported on a Washcoated Ceramic Monolith, *Chem. Eng. Technol.* **32**(2009), 1520–1526.
- [37] N. Burgos, M. Paulis, M.M. Antxustegi, M. Montes, Deep oxidation of VOC mixtures with platinum supported on Al₂O₃/Al monoliths, *Applied Catalysis B: Environmental* **38** (2002) 251-258.

